



王涛英,徐军锋,姬海宏,等.离子色谱法测定电厂炉水中磷酸根离子的不确定度评定[J].能源环境保护,2019,33(6):32-35.

WANG Taoying, XU Junfeng, JI Haihong, et al. Evaluation of uncertainty of phosphate anion in power plant boiler water by ion chromatography[J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(6): 32-35.

移动扫码阅读

离子色谱法测定电厂炉水中磷酸根离子的不确定度评定

王涛英,徐军锋,姬海宏,周璇,冯蜜佳

(华电电力科学研究院有限公司,浙江杭州310000)

摘要:为了提高离子色谱法检测电厂炉水中磷酸根离子的精确度,分析了测量过程中不确定度的来源。对实验过程中的各不确定度分量进行了评定及合成,得到合成不确定度和扩展不确定度。测量结果表明:不确定度主要来源于校准曲线的拟合过程、平行实验重复误差和标准溶液稀释误差,3个因素的影响程度依次减小。

关键词:不确定度;炉水;离子色谱;磷酸根离子;评定

中图分类号:X502

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2019)06-0032-04

Evaluation of uncertainty of phosphate anion in power plant boiler water by ion chromatography

WANG Taoying, XU Junfeng, JI Haihong, ZHOU Xuan, FENG Mijia

(Huadian Electric Power Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract: In order to improve the accuracy of ion chromatography for phosphate anion detection in boiler water of the power plants, the source of uncertainty during the measurement process was analyzed. Uncertainty components were evaluated and synthesized to obtain combined uncertainty and expanded uncertainty. According to the measurement data, the uncertainty mainly comes from the fitting process of the experimental calibration curve, parallel experiments repeat and standard solution dilution (impact extent from high to low).

Keywords: Uncertainty; Boiler water; Ion chromatography; Phosphate anion; Evaluation

0 引言

磷酸盐加药处理是电厂炉水处理的一种方式,可以防止在水冷壁管生成钙镁水垢及减缓其结垢的速率;可以增加炉水的缓冲性,防止水冷壁管发生酸性或碱性腐蚀;还可以降低蒸汽对二氧化硅的溶解携带,改善汽轮机沉积物的化学性质,减少汽轮机腐蚀。

为了保证锅炉水中磷酸盐的阻垢效果,磷酸盐的含量需要控制在适量的范围,过高会增加炉水含盐量,影响蒸汽品质,增加产生二次水垢的可

能性,有生成磷酸铁垢及在炉内发生磷酸盐的“盐类暂时消失”现象的可能性。炉水磷酸盐含量低时,阻垢效果不好。因此准确地进行炉水中磷酸盐含量测定对机组安全运行有着重要的指导意义。

炉水的磷酸根离子含量测定可以采用《工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法》(GB/T 14642-2009),离子色谱法对磷酸根离子的测量有快速、简便、灵敏、准确等特点。

本文对离子色谱法测量磷酸盐进行了测量不

确定度的评定。通过对不确定度的评定,分析误差的来源,提出了降低不确定度的措施。

1 离子色谱法测量磷酸根离子的工作原理

一定体积的样品溶液被注入样品定量环,当样品阀切换到进样位置时,样品中的阴离子组分,随碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液进入离子交换柱系统(由阴离子色谱分析柱和保护柱组成),根据分析柱对阴离子各组分在交换柱上的保留特性不同实现分离。淋洗液携带样品通过抑制器时,碳酸根型淋洗液转换为碳酸,背景电导率降低;与此同时,被测阴离子被转化为相应的酸,电导率升高。由电导检测器检测响应信号,数据处理系统记录并显示离子色谱图。以保留时间对被测阴离子定性,以峰高或峰面积对被测阴离子定量,测出相应离子含量。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

仪器:离子色谱仪 ICS-1100;磷酸根标准溶液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, $U=1\%$ ($k=2$);优级纯碳酸钠、碳酸氢钠试剂;容量瓶:100 mL;移液管:5 mL、10 mL。

2.2 离子色谱的条件

抑制器:ASER 4 mm,电流 26 mA;淋洗液:4.5 mmol/L Na_2CO_3 、1.4 mmol/L NaHCO_3 ;淋洗液流速:1 mL/min,等度。

2.3 测定方法

根据 GB/T 14642-2009《工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法》进行测定,适用于磷酸根

离子含量为 0.10~100 mg/L 的工业循环冷却水及锅炉样品。

2.4 标准溶液及曲线的配置

磷酸根中间溶液:准确移取 10 mL 的磷酸根标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 100 mL 的容量瓶中,用一级试剂水稀释至刻度,浓度为 100 mg/L。

磷酸根标准工作液:准确移取磷酸根中间溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 于一系列的 100 mL 的容量瓶中,用一级试剂水稀释至刻度,浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L。

2.5 标准曲线及样品的测定

按标准工作溶液的测试条件,对样品进行 16 次单独试验,根据峰面积来确定样品磷酸根离子的浓度。

3 磷酸根离子不确定度分析

3.1 不确定度的分类

不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性,与测量结果相关联的参数。主要考虑了分析人员确信被测量值可以被合理地赋值的数值范围。

不确定度分为 A 类不确定度和 B 类不确定度。A 类不确定度是在规定测量条件下测得的量值用统计方法进行不确定度分量的评定。B 类不确定度是用不同于不确定度 A 类评定的方法对测量不确定度分量进行的评定,评定基于如权威机构发布的量值、有证标准物质的量值等信息。

3.2 A 类不确定度

由重复测量引入的不确定度。对样品磷酸根含量进行 16 次独立的实验,数据见表 1。

表 1 磷酸根含量检测数据

单位:mg/L

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
磷酸根含量	1.7649	1.7835	1.7642	1.7707	1.7808	1.7758	1.7713	1.7755
序号	9	10	11	12	13	14	15	16
磷酸根含量	1.7704	1.7664	1.7662	1.7614	1.7651	1.7655	1.7632	1.7698

计算被测量值最佳估计值,将数据代入下列公式:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 1.77$$

用贝塞尔公式计算单次实验标准差 $S(x_k)$ 为:

$$S(x_k) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0064$$

在日常分析中,一般实验重复 2 次,均值标准差为:

$$u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \frac{S(x_k)}{1.414} = 0.0045$$

由测量重复性影响引入的相对标准不确定度为:

$$u(f_{rep}) = u_{rel}(\bar{x}) = \frac{0.0045}{1.77} = 0.0026$$

磷酸根离子测定的 A 类不确定度为 0.0026,这个分量体现了测量仪器、体积测量、质量测量和回收率等各个方面的随机影响。因此,在评定其

他分量时就不考虑这些随机影响了。

3.3 B 类不确定度评定

3.3.1 标准溶液稀释不确定度

将磷酸根标准储备液(1 000 μg/mL)用 10 mL 移液管按 1:10 稀释成 100 μg/mL。稀释过程的数学模型为:

$$C_{100} = C_0 \times \frac{V_{1.1}}{V_{1.100}}$$

式中: C_{100} ——100 μg/mL 的使用液浓度;

C_0 ——1 000 μg/mL 标准储备液浓度;

$V_{1.1}$ ——1 000 μg/mL 标准储备液取用的体积;

$V_{1.100}$ ——100 μg/mL 溶液定容的体积。

$$u_{rel(稀)} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{1.1})}{V_{1.1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{1.100})}{V_{1.100}}\right)^2}$$

稀释的相对标准不确定度模型主要包括稀释中所用量具的校准、重复性以及液体温度等。

(1) 磷酸根标准溶液不确定度。

磷酸根标准溶液液浓度 1 000 μg/mL, 标准溶液证书上查到 $U = 1\%$ ($k = 2$), 则:

$$u_r(c_0) = \frac{u(c_0)}{c_0} = \frac{1.0}{2 \times 1\,000} = 0.0005$$

(2) 10 mL 的移液管标准不确定度计算。

A 级 10 mL 的移液管, 容量的 MPE 为 ±0.020 mL, 作为半宽度, 按三角分布处理。相对不确定度计算如下:

$$u_{(校)} = \frac{0.020}{\sqrt{6}} = 0.0082$$

重复吸取 10 次称量得出标准偏差是 0.002, $u_{(重)} = 0.002$ mL。

实验室的温度变化介于 20±2 °C 之间, 水的体积膨胀系数为 2.1×10⁻⁴/°C, 假设为均匀分布, 由温度的变动性引入的磷酸根溶液浓度的相对标准不确定度为:

$$u_{(温)} = \frac{2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 10}{\sqrt{3}} = 0.0024$$

10 mL 的移液管合成标准不确定度:

$$u_{(移)} = u(V_{1.1}) = \sqrt{0.0082^2 + 0.002^2 + 0.0024^2} = 0.0088$$

(3) 100 mL 的容量瓶标准不确定度计算。

A 级 100 mL 的容量瓶, 容量的 MPE 为 ±0.10 mL, 作为半宽度, 按三角分布处理。相对不确定度计算如下:

$$u_{(校)} = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.041$$

重复吸取 10 次称量得出标准偏差是 0.02,

$u_{(重)} = 0.02$ mL。

温度的不确定度为:

$$u_{(温)} = \frac{2 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100}{\sqrt{3}} = 0.024$$

100 mL 的容量瓶合成标准不确定度为:

$$u_{(容)} = u(V_{1.100}) = \sqrt{0.041^2 + 0.02^2 + 0.024^2} = 0.052$$

(4) 稀释产生的相对标准不确定度为:

$$u_{(稀)} = \sqrt{\left(\frac{0.0088}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.052}{100}\right)^2} = 0.0010$$

(5) 标准溶液的不确定度为 0.0005, 稀释产生的不确定度为 0.0010, 标准溶液稀释不确定度为:

$$u_{r1} = \sqrt{u(C_0)^2 + u_{(稀)}^2} = \sqrt{0.0005^2 + 0.0010^2} = 0.0011$$

3.3.2 工作曲线拟合的不确定度 u_{r2}

工作曲线不确定度数学模型为:

$$y = ax + b$$

式中: y 为样品峰面积; x 为磷酸根离子的质量浓度; a 为回归方程的斜率; b 为回归方程的截距。

磷酸根离子的标准曲线工作溶液浓度见表 2。

表 2 磷酸根离子的标准曲线工作溶液浓度

离子	浓度(mg/L)				
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
PO ₄ ³⁻	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

对每个标准溶液分别测量 3 次, 共得到 15 个测量值, 见表 3。

表 3 标准溶液对应峰面积测量值

离子浓度 (mg/L)	峰面积测量值 y_i /(μs)			
	1	2	3	平均
0.5	0.0200	0.0208	0.0193	0.0200
1.0	0.0407	0.0413	0.0409	0.0410
1.5	0.0635	0.0650	0.0651	0.0645
2.0	0.0874	0.0866	0.0881	0.0874
2.5	0.1071	0.1087	0.1084	0.1081

磷酸根曲线方程为:

$$y = 0.0445x - 0.0026$$

$$R^2 = 0.9995$$

对标准溶液进行测量, 结果见下表 4。

表4 标准溶液的测量值

离子浓度 (mg/L)	离子浓度测量值 x_i (mg/L)			
	1	2	3	平均
0.5	0.5081	0.5098	0.5156	0.5112
1.0	0.9902	0.9958	0.9998	0.9953
1.5	1.5079	1.5171	1.5669	1.5306
2.0	2.0217	2.0121	2.0345	2.0228
2.5	2.4888	2.4972	2.5064	2.4975

磷酸盐标准曲线峰面积残差的标准偏差 $S_{(\text{面})}$, 如下式:

$$S_{(\text{面})} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2}{n-2}}$$

式中 a 为标准曲线斜率, $a=0.0445$, b 为标准曲线截距, $b=-0.0026$ 。为第 i 个标准点磷酸盐的浓度, 为第 i 个标准点磷酸盐的峰面积, n 为测量次数, $n=15$ 。代入后计算得到 $S_{(\text{面})} = 0.00088$ 。

由最小二乘法拟合标准曲线引入的相对标准不确定度 $u_{(\text{标})}$, 见下式:

$$u_{(\text{标})} = \frac{S_{(\text{面})}}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中, \bar{x} 为标准系列中的平均值, $\bar{x}=1.5831$ mg/L; \bar{c} 为样品的平均质量浓度, $\bar{c}=1.7698$ mg/L; p 为样品测定次数, $p=16$ 。代入计算得到不确定度为:

$$u_{(\text{标})} = \frac{0.00088}{0.0445} \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{1}{15} + \frac{0.03485}{0.4270}} = 0.0073$$

相对标准不确定度 u_{r2} 为:

$$u_{r2} = \frac{u_{(\text{标})}}{\bar{x}} = 0.0046$$

3.4 相对合成标准不确定度。

各项相对不确定度数值见表5。

表5 $u_{r(\text{磷酸根})}$ 各项相对不确定度及贡献

项 目	相对不确	贡献率 (%)
	定度数值	
重复测量引入的不确定度	0.0026	31.33
标准溶液稀释引入的不确定度	0.0011	13.25
标准曲线拟合的不确定度	0.0046	55.42

从相对不确定度数值可以得出标准曲线拟合引入的不确定度最大, 重复测量引入的不确定度其次, 标准溶液稀释引入的不确定度最小。

相对合成的标准不确定度见下式:

$$u_{r(\text{磷酸根})} = \sqrt{0.0026^2 + 0.0011^2 + 0.0046^2} = 0.0054$$

3.5 扩展不确定度 U

当置信概率为 95%, $k=2$, $u=1.7698 \times 2 \times 0.0054 = 0.019$ mg/L。

4 结论

(1) 通过离子色谱法测得的样品磷酸根含量为 1.770 ± 0.019 mg/L。

(2) 经过数据分析, 影响结果不确定度的分量主要是标准曲线的拟合, 其次是重复测量的影响, 标准溶液的稀释相对较小。

(3) 实验过程要尽量做好标准曲线的相关性, R^2 越接近 1 越好, 至少要大于 0.995。为降低标准曲线拟合带来的不确定度, 玻璃器皿应选择精确度高的 A 级移液管和容量瓶; 测量过程中仪器应保持最稳定的状态; 在测量过程保持实验室的环境温度在 20 °C 左右略微浮动; 定期对仪器进行维护和保养。这些措施可以最大程度地减小 B 类不确定度, 取得精准可靠的实验结果。

(4) 适当增加样品和标准工作溶液的测量次数, 即增加 p 和 n 值, 这是减小 A 类不确定度的重要途径。但也要根据测量样品的实际情况来确定, 当 A 类不确定度分量对合成不确定度的贡献较大时, n 值不能太小; 当 A 类不确定度分量对合成不确定度的贡献较小时, n 值可以减小。

(5) 由标准溶液带入的不确定度也占一定比例。因此, 合理地选择标准物质是提高测量质量、减小不确定度的重要措施, 选择由权威机构提供的有准确定值和不确定度的有证标准物质。分析人员应特别注意工作溶液的配制时溶液的可靠性与稳定性, 以保证得到准确可靠的测定结果。

参考文献

- [1] 蔡明招. 分析化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [3] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [4] 魏昊. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [5] JJF 1059.1-2012. 测量不确定度评定与表示[S].
- [6] JJG 1135-2005. 化学分析测量不确定度评定检定规程[S].
- [7] 曹小云. 离子色谱法测定水中阴离子含量不确定度评定[J]. 中国公共卫生, 2005(5): 554-555.
- [8] JJG 196-2006. 常用玻璃量器检定规程[S].
- [9] 牟世芬, 刘克纳, 晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [10] 李玉武, 狄一安, 孙海容, 等. 用经验模型评估环境样品测量不确定度[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(1): 1-8.
- [11] 刘影, 谢驰, 杨府. 激光跟踪仪系统测量不确定度预测方法研究[J]. 中国测试, 2010, 36(4): 25-27.
- [12] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度的评定表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.